

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 875 394 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

04.11.1998 Patentblatt 1998/45

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: B41M 5/00

(21) Anmeldenummer: 98810383.4

(22) Anmeldetag: 30.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 02.05.1997 CH 1028/97

(71) Anmelder: Ilford GmbH

1705 Freiburg (CH)

(72) Erfinder:

- Brugger, Pierre-Alain  
1731 Ependes (CH)

- Ketterer, Jürgen  
1723 Marly (CH)

- Steiger, Rolf  
1724 Praroman (CH)

- Zbinden, Felix  
1737 Plasselb (CH)

(54) **Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck**

(57) Es wird ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck bestehend aus einem Träger und mindestens einer darauf gegossenen Tintenaufnahmeschicht beschrieben, worin mindestens eine Tintenaufnahme-

schicht ein poröses Aluminiumoxid-hydroxid enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid-hydroxid ein oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente enthält.

EP 0 875 394 A1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

### Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahl Druck sowie Beschichtungsmassen zur Herstellung von Tintenaufnahmeschichten für dieses Verfahren. Insbesondere bezieht sie sich auf Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das darauf aufgezeichnete Bild in Aufsicht oder Durchsicht betrachtet wird und welche aus einem Träger und mindestens einer darauf aufliegenden Tintenaufnahmeschicht bestehen, wobei mindestens eine dieser Schichten eine poröse anorganische Verbindung enthält.

### Stand der Technik

Die heute erhältlichen Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahl Druck erfüllen nicht alle an sie gestellten Anforderungen, insbesondere besteht die Notwendigkeit, das Tintenaufnahmevermögen, die Tintenaufnahmegeschwindigkeit, die Bildqualität sowie die Licht- und Wasserbeständigkeit weiter zu verbessern. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung bezieht sich auf verbesserte Aufzeichnungsmaterialien mit ausgezeichneter Bildqualität, hohem Tintenaufnahmevermögen und rascher Tintenaufnahme. Insbesondere werden Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahl Druck gesucht, bei denen die darauf hergestellten Bilder eine gute Wischfestigkeit aufweisen und bei denen das Bild auch im Kontakt mit Wasser oder Licht nicht verändert oder zerstört wird.

Es gibt zwei unterschiedliche Verfahren beim Tintenstrahl Druck, nämlich den kontinuierlichen und den nicht-kontinuierlichen Tintenstrahl Druck. Beim kontinuierlichen Tintenstrahl Druck wird unter Druck aus einer Düse ein Tintenstrahl erzeugt, der in einem gewissen Abstand von der Düse in einzelne Tröpfchen zerfällt. Die einzelnen Tröpfchen werden auf Grund vorgegebener digitaler Daten elektrisch aufgeladen und je nachdem, ob eine Bildstelle bedruckt oder nicht bedruckt werden soll, nach dem Durchgang durch ein statisches elektrisches Feld in einen Auffangbehälter abgelenkt oder an eine bestimmte Stelle auf dem Aufzeichnungsmaterial gebracht. Beim nichtkontinuierlichen Tintenstrahl Druck, dem sogenannten „Drop-on-demand“-Verfahren, wird ein Tintentröpfchen auf Grund vorgegebener digitaler Daten aus einer Düse ausgestossen und an die gewünschte Stelle auf dem Aufzeichnungsmaterial gebracht. Ein Tröpfchen wird nur dann erzeugt und ausgestossen, wenn ein Bildpunkt dargestellt werden muss.

Die Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien und Beschichtungsmassen, die in beiden Verfahren verwendet werden können.

An Aufzeichnungsmaterialien für das Tintenstrahl Druckverfahren werden hohe Ansprüche gestellt. Das erzeugte Bild muss die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Hohe Auflösung
- Hohe Farbdichte
- Gute Farbwiedergabe
- Gute Wischfestigkeit
- Gute Wasserfestigkeit
- Hohe Lichteichtheit

Um dies zu erreichen, müssen die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

1. Die Tinte muss vom Aufzeichnungsmaterial rasch absorbiert werden.
2. Die aufgespritzten Tintentröpfchen müssen auf dem Aufzeichnungsmaterial kreisförmig und genau begrenzt auseinanderlaufen.
3. Die Farbstoffdiffusion im Aufzeichnungsmaterial muss gering sein, damit der Durchmesser der Farbpunkte nicht mehr als nötig vergrößert wird.
4. Ein Tintenpunkt darf beim Überlappen mit einem vorher aufgetragenen Tintenpunkt diesen nicht beeinträchtigen oder verwischen.
5. Das Aufzeichnungsmaterial muss eine Oberfläche aufweisen, die eine hohe Dichte und Brillanz der Farben ermöglicht.
6. Das Aufzeichnungsmaterial muss vor und nach dem Bedrucken hervorragende physikalische Eigenschaften aufweisen.

Es handelt sich zum Teil um sich widersprechende Anforderungen, so bedeutet z. B. eine zu schnelle Tintenaufnahme häufig eine Beeinträchtigung der Wischfestigkeit.

Ausgehend von den an das Aufzeichnungsmaterial gestellten Forderungen werden trotzdem Wege gesucht, die zu einem Bild mit möglichst hoher Farbdichte bei möglichst hoher Wischfestigkeit führen. Die besten Eigenschaften werden mit Aufzeichnungsmaterialien erreicht, bei denen auf einem Träger eine Tintenaufnahmeschicht aufgebracht ist.

In den Patenten EP 0'298'424 und EP 0'407'720; den Patentanmeldungen EP 0'622'244 und JP 60-245'588 werden Tintenaufnahmeschichten vorgeschlagen, die als Pigmente Aluminiumoxid-hydroxide mit Pseudo-boehmit-Struktur enthalten. Pseudo-boehmit ist ein Agglomerat von Aluminiumoxid-hydroxid der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$  bis  $1.5$ ). Vorzugsweise werden die verwendeten Aluminiumoxid-hydroxide mit Pseudo-boehmit-Struktur in Form ihrer kolloidalen Lösungen eingesetzt, da nur so Aufzeichnungsmaterialien mit guter Bildqualität erhalten werden. Es ist bekannt, dass solche kolloidalen Lösungen nur dann stabil sind, wenn die Konzentration der Wirksubstanz gering ist. Die Lagerfähigkeit solcher kolloidalen Lösungen ist gering und die Lagerbedingungen müssen sehr genau kontrolliert werden.

Wenn die Aluminiumoxid-hydroxide aus den kolloidalen Lösungen isoliert werden, so ergeben die anschliessend mit den festen, getrockneten Aluminiumoxid-hy-

droxiden hergestellten Tintenaufnahmeschichten Bilder mit wesentlich schlechterer Bildqualität als solche, bei denen die Aluminiumoxid-hydroxide in Form ihrer kolloidalen Lösungen verwendet wurden.

Kolloidale Lösungen von Aluminiumoxid-hydroxiden können z. B. durch Neutralisation von Aluminiumsalzen mit anschließender Alterung hergestellt werden, wie es in der Patentanmeldung JP 60-245'588 beschrieben ist. Eine andere Möglichkeit ist die Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden, wie sie z. B. in der Patentanmeldung EP 0'736'491 beschrieben ist.

In den Patentanmeldungen EP 0'622'244 und EP 0'698'499 werden Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck beschrieben, die Aluminiumoxid-hydroxide mit 0.01 % bis 1.0 % Titandioxid enthalten und bei denen das dermassen modifizierte Aluminiumoxid-hydroxid in seiner festen Form eingesetzt wird. Die Bildqualität der solchermassen hergestellten Aufzeichnungsmaterialien ist allerdings ungenügend.

### Zusammenfassung der Erfindung

Ein Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die neben einem hohen Tintenaufnahmevermögen verbunden mit einer raschen Tintenaufnahme eine hervorragende Bildqualität aufweisen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung solcher Aufzeichnungsmaterialien, die mit allen heute auf dem Markt erhältlichen Tintenstrahldruckern eine hervorragende Bildqualität ergeben.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist, Aufzeichnungsmaterialien mit wenigstens einer Schicht, die eine anorganische poröse Substanz enthält, derart herzustellen, dass die anorganische poröse Substanz als Festkörper eingesetzt wird.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Aufzeichnungsmaterial, das in wenigstens einer Schicht ein Aluminiumoxid-hydroxid enthält, das 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält,

Vorzugsweise enthält das Aluminiumoxid-hydroxid die Elemente Lanthan, Ytterbium, Cer, Neodym oder Praseodym, insbesondere Lanthan, Cer oder Ytterbium oder Mischungen dieser Elemente.

Vorzugsweise enthält das Aluminiumoxid-hydroxid die Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) in einer Menge von 0.4 bis 2.5 Molprozent bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Besonders bevorzugt als Aluminiumoxid-hydroxid ist Pseudo-boehmit, ein Agglomerat von Aluminiumoxid-hydroxid der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$  bis 1.5).

Daneben enthalten die Tintenaufnahmeschichten ein oder mehrere Bindemittel.

Bevorzugte Bindemittel sind Gelatine oder Polyvinylal-

kohol oder Mischungen davon in einer Menge von vorzugsweise 5 bis 50 Gewichtsprozent bezogen auf das modifizierte Aluminiumoxid-hydroxid.

Besonders bevorzugt sind filmbildende Bindemittel. Die Tintenaufnahmeschichten können zusätzlich noch ein Vernetzungsmittel für das Bindemittel enthalten, weiter Füllstoffe, natürliche oder künstliche Polymere sowie weitere dem Fachmann bekannte Verbindungen, die die bildmässigen und / oder physikalischen Eigenschaften des Bildes verbessern, wie z. B. UV-Absorber, optische Aufheller, Lichtstabilisatoren, Antioxidantien, Feuchthaltemittel, Distanzhalter usw.

Die Erfindung wird in der folgenden ausführlichen Beschreibung näher erläutert.

### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung beschreibt die Verwendung von Aluminiumoxid-hydroxiden für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die 0.04 bis 4.2 Molprozent eines oder mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Aluminiumoxid-hydroxide 0.4 bis 2.5 Molprozent eines oder mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahlen 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente) bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

In einer speziell bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Aluminiumoxid-hydroxide die Elemente Lanthan, Ytterbium, Cer, Neodym oder Praseodym oder Mischungen davon.

Besonders bevorzugt als Aluminiumoxid-hydroxid ist Pseudo-boehmit, ein Agglomerat von Aluminiumoxid-hydroxid der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$  bis 1.5).

Die Herstellung dieser Aluminiumoxid-hydroxide, die mit den oben erwähnten chemischen Elementen modifiziert sind, kann z. B. nach ähnlichen Methoden, wie sie in der Zeitschrift für anorganische Chemie 621, 381 (1995) beschrieben worden sind, erfolgen. In einer anderen Herstellungsart werden Aluminiumoxid-hydroxide bei einer Temperatur zwischen 20° C und 95° C in wässriger Lösung mit einer Lösung eines Salzes der Seltenen Erden verrührt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Solche modifizierten Aluminiumoxid-hydroxide wurden bisher als Absorptionsmittel für Gase und als Trägersubstanzen für Katalysatoren und Keramiken verwendet. Ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften unterscheiden sich merklich von denjenigen der Ausgangssubstanzen.

Wir haben nun überraschenderweise gefunden, dass diese Substanzen ausgezeichnete Tintenaufnahmeschichten für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruckverfahren ergeben, wenn sie in eine Schicht zusammen mit einem oder mehreren Bindemitteln eingebracht werden.

Die Bindemittel sind im allgemeinen wasserlösliche

Polymere. Besonders bevorzugt sind filmbildende Polymere.

Die wasserlöslichen Polymere umfassen z. B. natürliche oder daraus hergestellte modifizierte Verbindungen wie Albumin, Gelatine, Kasein, Stärke, Gummi arabicum, Natrium- oder Kaliumalginat, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose,  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Cyclodextrin usw. Wenn eines der wasserlöslichen Polymere Gelatine ist, so können alle bekannten Gelatinetypen verwendet werden, wie saure Schweinehautgelatine oder alkalische Knochengelatine, sauer oder basisch hydrolysierte Gelatinen, wie auch substituierte Gelatinen, z. B. phthalierte, acetylierte oder carbamoylierte Gelatine, oder mit Trimellithsäureanhydrid umgesetzte Gelatine. Ein bevorzugtes natürliches Bindemittel ist Gelatine.

Synthetische Bindemittel können ebenfalls verwendet werden und umfassen z. B. Polyvinylalkohol, vollständig oder teilweise verseifte Verbindungen von Copolymeren aus Vinylacetat und anderen Monomeren; Homopolymere oder Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure usw.; Homopolymere oder Copolymere aus sulfonierten Vinylmonomeren wie z. B. Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure usw. Ebenfalls können Homopolymere oder Copolymere aus Vinylmonomeren von (Meth)acrylamid; Homopolymere oder Copolymere anderer Monomere mit Ethylenoxid; Polyurethane; Polyacrylamide; wasserlösliche Nylonpolymere; Polyvinylpyrrolidon; Polyester; Polyvinylactame; Acrylamidpolymere; substituierter Polyvinylalkohol; Polyvinylacetale; Polymere aus Alkyl- und Sulfoalkylacrylaten und -methacrylaten; hydrolysierte Polyvinylacetate; Polyamide; Polyvinylpyridine; Polyacrylsäure; Copolymere mit Maleinsäureanhydrid; polyalkylenoxide; Copolymere mit Methacrylamid und Copolymere mit Maleinsäure eingesetzt werden. Alle diese Polymere können auch als Mischungen verwendet werden.

Ein bevorzugtes synthetisches Bindemittel ist Polyvinylalkohol.

Diese Polymere können mit wasserunlöslichen natürlichen oder synthetischen hochmolekularen Verbindungen gemischt werden, insbesondere mit Acryllatices oder Styrolacryllatices.

Obwohl wasserunlösliche Bindemittel nicht explizit beansprucht werden, so sollen wasserunlösliche Polymere trotzdem als Systembestandteil angesehen werden. Die oben erwähnten Polymere mit vernetzbaren Gruppen können mit Hilfe eines Vernetzers oder Härters zu praktisch wasserunlöslichen Schichten umgesetzt werden. Solche Vernetzungen können kovalent oder ionisch sein. Die Vernetzung oder Härtung der Schichten erlaubt eine Veränderung der physikalischen Schichteigenschaften, wie z. B. der Flüssigkeitsaufnahme, oder der Widerstandsfähigkeit gegen Schichtverletzungen. Die Vernetzer und Härter werden auf Grund der zu vernetzenden wasserlöslichen Polymere ausgesucht. Organische Vernetzer und Härter umfassen z. B. Aldehyde (wie Formaldehyd, Glyoxal oder Glutaraldehyd);

N-Methylolverbindungen (wie Dimethylolhamstoff oder Methylol-Dimethylhydantoin); Dioxane (wie 2,3-Dihydroxydioxan); reaktive Vinylverbindungen (wie 1,3,5-Trisacryloyl-Hexahydro-s-Triazin oder Bis-(Vinylsulfonyl)methylether), reaktive Halogenverbindungen (wie 2,4-Dichloro-6-Hydroxy-s-Triazin); Epoxide; Aziridine; Carbamoylpyridinverbindungen oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser erwähnten Vernetzer.

Anorganische Vernetzer und Härter umfassen z. B. Chromalaun, Aluminiumalaun oder Borsäure.

Die Schichten können auch reaktive Substanzen enthalten, die unter Einwirkung von UV-Licht, Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen oder Wärme die Schichten vernetzen.

Die Schichten können weiter durch den Zusatz von Füllstoffen modifiziert werden. Mögliche Füllstoffe sind z. B. Kaolin, Ca- oder Ba-Carbonate, Siliziumdioxid, Titandioxid, Bentonite, Zeolite, Aluminiumsilikat, Calciumsilikat oder kolloidales Siliciumdioxid. Auch inerte organische Partikeln wie z. B. Kunststoffkügelchen können verwendet werden. Diese Kügelchen können aus Polyacrylaten, Polyacrylamiden, Polystyrol oder verschiedenen Copolymeren aus Acrylaten und Styrol bestehen. Die Füllstoffe werden auf Grund des beabsichtigten Gebrauchs der hergestellten Bilder ausgewählt. Einige dieser Füllstoffe können in transparenten Materialien nicht verwendet werden. Sie können aber positive Wirkungen in Aufsichtsmaterialien besitzen. Sehr oft erreicht man mit dem Einsatz solcher Füllstoffe eine gewünschte matte Oberfläche.

Die Aufzeichnungsmaterialien können neben den modifizierten Aluminiumoxid-hydroxiden weiter lösliche Metallsalze enthalten, z. B. Erdalkalisalze oder Salze der seltenen Erden.

In den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien ist mindestens eine Tintenaufnahmeschicht auf einen Träger aufgebracht. Eine grosse Vielfalt an Trägern ist bekannt und wird auch eingesetzt. So können alle Träger, die bei der Herstellung von photographischen Materialien verwendet werden, eingesetzt werden. Verwendet werden z. B. transparente Träger aus Celluloseestern wie Cellulosetriacetat, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, oder Celluloseacetat/butyrat, Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polyamide, Polycarbonate, Polyimide, Polyolefine, Polyvinylacetale, Polyether, Polyvinylchlorid und Polyvinylsulfone. Bevorzugt werden Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat wegen ihrer ausgezeichneten Dimensionsstabilität. Bei den in der photographischen Industrie eingesetzten opaken Trägern können z. B. Barytpapier, mit Polyolefinen beschichtete Papiere, weissopake Polyester wie z. B. Melinex® der Firma ICI eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind polyolefinbeschichtete Papiere oder weissopaker Polyester.

Es ist vorteilhaft, diese Träger, insbesondere Polyester, vor dem Beguss mit einer Substrierschicht zu versehen, um die Haftung der Tintenaufnahmeschichten auf dem Träger zu verbessern. Solche Substrierschichten sind

in der photographischen Industrie wohlbekannt und enthalten z. B. Terpolymere aus Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Acrylsäure oder aus Vinylidenchlorid, Methylacrylat und Itaconsäure.

Ebenfalls als Träger können unbeschichtete Papiere verschiedener Typen verwendet werden, die in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften grosse Unterschiede aufweisen können. Pigmentierte Papiere und "cast coated" Papiere können ebenfalls verwendet werden, wie auch Metallfolien z. B. aus Aluminium.

Die erfindungsgemässen Tintenaufnahmeschichten werden im allgemeinen aus wässrigen Lösungen oder Dispersionen, die alle nötigen Komponenten enthalten, gegossen. In vielen Fällen werden Netzmittel als Begussmittel zugesetzt, um das Giessverhalten und die Schichtgleichmässigkeit zu verbessern. Solche oberflächenaktiven Verbindungen sind in vielen Patenten beschrieben, z. B. in den US-Patenten 2'240'472, 2'271'623, 2'288'226, 2'739'891, 2'823'123, 2'831'766, 2'944'900, 3'068'101, 3'133'816, 3'158'484, 3'210'191, 3'253'919, 3'294'540, 3'415'649, 3'441'413, 3'475'174, 3'507'660, 3'545'974, 3'589'906, 3'666'478, 3'671'247, 3'726'683, 3'754'924, 3'756'828, 3'772'021 und 3'843'368; den GB-Patenten 1'012'495, 1'022'878, 1'138'514, 1'159'825, 1'179'290, 1'198'450, 1'374'780 und 1'397'218, und im BE-Patent 731'126.

Neben ihrer Wirkung während des Giessvorgangs können diese Verbindungen auch einen Einfluss auf die Bildqualität haben und können deshalb dementsprechend ausgewählt werden. Obwohl solche oberflächenaktiven Verbindungen in der Erfindung nicht beansprucht werden, bilden sie trotzdem einen wesentlichen Bestandteil der Erfindung.

Zusätzlich zu den schon erwähnten Bestandteilen können die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien zusätzliche Verbindungen enthalten, um seine Eigenschaften weiter zu verbessern, so z. B. optische Aufheller zur Verbesserung des Weissgrades, wie z. B. Stilbene, Cumarine, Triazine, Oxazole oder weitere dem Fachmann bekannte Verbindungen.

Zur Verbesserung der Lichtechtheit können UV-Absorber, wie z. B. Benzotriazole, Benzophenone, Thiazolidone, Oxazole, Thiazole oder weitere dem Fachmann bekannte Verbindungen verwendet werden. Die Menge des UV-Absorbers beträgt 200 - 2000 mg/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 400 - 1000 mg/m<sup>2</sup>. Der UV-Absorber kann in jede Schicht des erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterials eingebracht werden, besonders vorteilhaft ist aber, wenn er in die oberste Schicht eingebracht wird.

Es ist weiter bekannt, dass die im Tintenstrahl Druck hergestellten Bilder durch den Zusatz von Stabilisatoren und Antioxidantien geschützt werden können. Beispiele solcher Verbindungen sind sterisch gehinderte Phenole, sterisch gehinderte Amine, Chromanole usw. Die erwähnten Verbindungen können als wässrige Lösungen zu den Giesslösungen zugesetzt werden. Falls die Verbindungen nicht genügend wasserlöslich sind, können sie durch andere, bekannte Verfahren in die Giesslö-

sungen eingebracht werden. So können die Verbindungen z. B. in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel wie z. B. niedere Alkohole, Glykole, Ketone, Ester, Amide gelöst werden. Es ist auch möglich, die Verbindungen als feinkörnige Dispersionen, als Ölemulsionen, als Cyclodextran-Einschlussverbindungen oder als Latex, der die Verbindung enthält, in die Giesslösung einzubringen.

Normalerweise haben die erfindungsgemässen Schichten eine Trockenschichtdicke von 0.5 bis 100 µm, insbesondere 5 bis 50 µm.

Die Giesslösungen können auf verschiedene Arten auf den Träger aufgebracht werden. Die Giessverfahren schliessen z. B. den Extrusionsguss, den Luftmesserguss, den Schlitzguss, den Kaskadenguss und den Vorhangguss ein. Die Giesslösungen können auch mit einem Sprühverfahren aufgebracht werden. Die Tintenaufnahmeschichten können aus mehreren Einzelschichten bestehen, die einzeln nacheinander oder gemeinsam aufgebracht werden können. Ein Träger kann auch beidseitig mit Tintenaufnahmeschichten begossen werden. Es ist auch möglich, auf der Rückseite eine antistatische Schicht oder eine Schicht zur Verbesserung der Planlage aufzubringen. Das gewählte Giessverfahren schränkt die Erfindung aber in keiner Art und Weise ein.

Tinten für den Tintenstrahl Druck bestehen im wesentlichen aus einer flüssigen Trägersubstanz und einem darin gelösten oder dispergierten Farbstoff oder Pigment. Die flüssige Trägersubstanz für Tintenstrahl-drucktinten ist im allgemeinen Wasser oder eine Mischung aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Glykole mit höherem Molekulargewicht, Glycerin, Dipropylenglykol, Polyethylenglykol, Amide, Polyvinylpyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, Cyclohexylpyrrolidon, Carbonsäuren und deren Ester, Ether, Alkohole, organische Sulfoxide, Sulfolan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Cellosolve, Polyurethane, Acrylate usw.

Die nichtwässrigen Tintenbestandteile dienen allgemein als Feuchthalter, Hilfslösungsmittel, Viskositätsregler, Eindringhilfsmittel oder Trocknungsbeschleuniger. Die organischen Verbindungen besitzen meistens einen Siedepunkt, der über dem von Wasser liegt. Tinten für den kontinuierlichen Tintenstrahl Druck können weiter anorganische oder organische Salze zur Erhöhung der Leitfähigkeit enthalten. Beispiele solcher Salze sind Nitrate, Chloride, Phosphate, und die wasserlöslichen Salze wasserlöslicher organischer Säuren wie Acetate, Oxalate und Citrate. Die Farbstoffe oder Pigmente, die zur Herstellung der zusammen mit den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien verwendbaren Tinten eingesetzt werden können, beinhalten praktisch alle bekannten Klassen dieser farbigen Verbindungen. Typische Beispiele verwendeter Farbstoffe oder Pigment sind in der Patentanmeldung EP 0'559'324 aufgeführt. Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien können mit fast allen dem Stand

der Technik entsprechenden Tinten verwendet werden. Zusätzlich können die Tinten weitere Zusätze enthalten wie oberflächenaktive Substanzen, optische Aufheller, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, Konservierungsmittel und polymere Verbindungen.

Die Beschreibung der Tinten dient nur als Illustration und ist in Bezug auf die Erfindung in keiner Weise einschränkend.

Die folgenden Verfahren wurden zur Prüfung und zum Vergleich der hier beschriebenen Aufzeichnungsmaterialien verwendet.

### Bildhomogenität

Auf die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien, wie sie in den folgenden Beispielen beschrieben werden, wurden mit einem Tintenstrahldrucker EPSON STYLUS™ COLOR 500 im Transparent-Modus mit Originaltinten elfstufige Farbkeile in den 7 Farben Blaugrün, Purpur, Gelb, Schwarz, Rot, Grün und Blau gedruckt, wobei die Tröpfchenzahl von Stufe 1 (100 %) zu Stufe 10 (10 %) linear abnimmt. Stufe 11 hat eine Tröpfchenzahl von 5 %. Auf einem Leuchttisch wurden anschliessend die inhomogenen Farbfelder gezählt. Grosse Zahlen bedeuten schlechte Bildhomogenität (grosse Anzahl inhomogener Felder). Bei perfekter Bildhomogenität wird die Zahl Null erhalten, da keines der gedruckten Felder inhomogen ist.

### Farbausbluten

Auf die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahldrucker EPSON STYLUS™ COLOR 500 im Transparent-Modus mit Originaltinten direkt aneinander angrenzende Farbfelder mit 100 % Tröpfchendichte gedruckt. Das Farbausbluten wurde in den aneinandergrenzenden Farbfeldern Blau / Gelb, Grün / Purpur und Rot / Blaugrün anhand einer Notenskala von 1 (sehr starkes Farbausbluten) bis 5 (kein Farbausbluten) beurteilt.

### Beispiele

#### Beispiel 1

##### a) Herstellung von mit Lanthan dotiertem Aluminiumoxid-hydroxid (2.2 Molprozent bezogen auf $Al_2O_3$ )

50 g des Aluminiumoxid-hydroxids DISPERAL 100/2 (erhältlich bei CONDEA GmbH, Hamburg, Deutschland) der Formel  $AlOOH \cdot n H_2O$  (77.2 %  $Al_2O_3$ ) wurden unter guter mechanischer Rührung bei 20° C in 948 g bidestilliertem Wasser während 15 Minuten dispergiert. Danach wurde die Temperatur auf 90° C erhöht und anschliessend wurde 15 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt. Dann wurden 2.04 g  $LaCl_3$  (erhältlich bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) als Festsubstanz zugegeben und es wurde während 120

Minuten weitergerührt. Der Festkörper wurde abfiltriert, dreimal mit bidestilliertem Wasser gewaschen und bei 110° C getrocknet. Der mit Röntgenfluoreszenz bestimmte Lanthangehalt im Festkörper betrug 2.2 Molprozent bezogen auf  $Al_2O_3$ . Das umgesetzte Aluminiumoxid-hydroxid zeigte eine andere Temperaturabhängigkeit der thermischen Umwandlung zu  $\gamma-Al_2O_3$  als das nicht umgesetzte Aluminiumoxid-hydroxid.

##### b) Herstellung der Giesslösung

8 g des Festkörpers aus Beispiel 1a) wurden zu einem Gemisch aus 63 g bidestilliertem Wasser und 0.96 g konzentrierter Essigsäure (80 %) zugegeben. Anschliessend wurde die Dispersion 3 Minuten bei 40° C mit Ultraschall behandelt. Anschliessend wurden 8 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 Gewichtsprozent, Hydrolysegrad 98 - 99 %, MG 85'000 bis 146'000) (erhältlich bei ALDRICH Chemie, Buchs, Schweiz) zugegeben und es wurde nochmals 3 Minuten mit Ultraschall behandelt.

##### c) Herstellung des Gusses

100 g/m<sup>2</sup> dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen transparenten Polyesterträger gegossen und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet.

##### d) Herstellung des Bildes

Auf dem Guss wurden mit Hilfe der vorher beschriebenen Verfahren Testbilder erzeugt und anschliessend wurde jeweils die maximale Transmissionsdichte in den drei Farbkanälen (für die Farbfelder) und die visuelle Dichte (für das Schwarzfeld) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Farbfeld	Maximaldichte			
	Blaugrün	Purpur	Gelb	Schwarz
Blaugrün	1.06	0.25	0.05	
Purpur	0.05	0.80	0.20	
Gelb	0.05	0.05	1.05	
Schwarz				1.70
Rot	0.05	0.64	1.14	
Grün	1.00	0.25	1.00	
Blau	1.00	0.80	0.30	

#### Beispiele 2 - 5, Vergleichsbeispiele A - I

Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurden an Stelle von Lanthanchlorid weitere Metallsalze mit Aluminiumoxid-hydroxid umgesetzt. Die verwen-

deten Metallsalze (alle in einer Mengen von 2.2 Molprozent bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (erhältlich bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Wassermenge in Schritt a) wurde derart angepasst, dass immer das gleiche Endgewicht von 1000.04 g erreicht wurde. Vergleichsbeispiel A enthält kein Metallsalz.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Metallsalz
2	$\text{CeCl}_3 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$
3	$\text{NdCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$
4	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$
5	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$
A	----
B	$\text{LiNO}_3$
C	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
D	$\text{SrCl}_2$
E	$\text{TiCl}_4$
F	$\text{SnCl}_4$
G	$\text{HAuCl}_4$
H	$\text{CsCl}$
I	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Die Ergebnisse zur Bildhomogenität und zum Farbausbluten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Bildhomogenität	Farbausbluten
1	5	5
2	8	5
3	9	4
4	9	4
5	7	5
A	14	4
B	19	4
C	22	4
D	27	3
E	15	5
F	14	4
G	39	3
H	39	2
I	18	4

Die Beispiele 1 - 5, die ein Aluminiumoxid-hydroxid

enthalten, das erfindungsgemäss mit Salzen der Seltenen Erden umgesetzt wurde, zeigen eine viel bessere Bildhomogenität als Vergleichsbeispiel A, das das nicht umgesetzte Aluminiumoxid-hydroxid enthält. Die Vergleichsbeispiele B - I, bei denen das Aluminiumoxid-hydroxid mit anderen Metallsalzen umgesetzt wurde, zeigen eine starke Verschlechterung der Bildhomogenität gegenüber Beispiel A mit nichtumgesetztem Aluminiumoxid-hydroxid.

Beim Farbausbluten zeigen die Beispiele 1 (La), 2 (Ce) und 5 (Yb) eine deutliche Verbesserung gegenüber Vergleichsbeispiel A, in dem nicht umgesetztes Aluminiumoxid-hydroxid eingesetzt wurde. Von den Vergleichsbeispielen zeigen einige ebenfalls eine Verbesserung des Farbausblutens. In diesen Fällen verschlechtert sich aber die Bildhomogenität stark, wie leicht aus Tabelle 3 zu entnehmen ist. Einzig die erfindungsgemässen Materialien zeigen gleichzeitig eine Verbesserung der Bildhomogenität und des Farbausblutens.

#### Beispiele 6 - 12

Analog zu dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde in den Beispielen 6 - 11 Lanthanchlorid in verschiedenen Mengen mit dem Aluminiumoxid-hydroxid umgesetzt. Die verwendeten Mengen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Wassermenge in Schritt a) wurde derart angepasst, dass immer das gleiche Endgewicht von 1000.04 g erreicht wurde. In Beispiel 12 wurde an Stelle von Lanthanchlorid Lanthannitrat verwendet.

Tabelle 4

Beispiel Nr.	Menge (Molprozent)
6	0.21
7	0.66
8	1.12
9	2.20
10	2.66
11	3.32
12	2.20

Bildhomogenität und Farbausbluten dieser Beispiele sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Beispiel Nr.	Bildhomogenität	Farbausbluten
6	13	4
7	13	5
8	5	5
9	5	5

Tabelle 5 (fortgesetzt)

Beispiel Nr.	Bildhomogenität	Farbausbluten
10	9	4
11	10	3
12	5	5

Die besten Ergebnisse werden mit Lanthansalz-Mengen zwischen 1.12 und 2.20 Molprozent bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erzielt, wie unmittelbar aus Tabelle 5 zu entnehmen ist (Beispiele 8 und 9). Bei höheren Lanthan-Mengen wird die erreichte Verbesserung des Farbausblutens und der Bildhomogenität wieder geringer (Beispiele 10 und 11). Die erreichte Verbesserung ist unabhängig von der Art (Anion) des eingesetzten Lanthansalzes (Beispiele 9 und 12).

### Beispiel 13, Vergleichsbeispiel J

An Stelle des in Beispiel 1 verwendeten Aluminiumoxid-hydroxids DISPERAL 100/2 wurde das wässrige Aluminiumoxid-hydroxid-Sol AS-3 (erhältlich bei NIS-SHO IWAI Deutschland GmbH, Düsseldorf, Deutschland) mit einem Gehalt von 7.55 Gewichtsprozent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt, das vor der Umsetzung mit dem Lanthanchlorid im Vakuum bei 40° C getrocknet worden war. Vergleichsbeispiel J unterscheidet sich von Vergleichsbeispiel A durch die Vornahme der gleichen Änderung.

Die Ergebnisse dieser Beispiele sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Beispiel Nr.	Bildhomogenität	Farbausbluten
13	13	5
J	18	1

Auch bei Verwendung des Aluminiumoxid-hydroxids AS-3 in getrockneter Form werden die Bildhomogenität und das Farbausbluten durch die Umsetzung mit Lanthanchlorid stark verbessert, wie unmittelbar aus Tabelle 6 entnommen werden kann.

### Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das auf einem Träger mindestens eine Tintenaufnahmeschicht bestehend aus Bindemitteln und einem porösen Aluminiumoxid-hydroxid enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Aluminiumoxid-hydroxid ein oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente enthält.

2. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, da-

durch gekennzeichnet, dass das poröse Aluminiumoxid-hydroxid die Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 in einer Menge zwischen 0.04 und 4.2 Molprozent bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält.

3. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Aluminiumoxid-hydroxid die Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 in einer Menge zwischen 0.4 und 2.5 Molprozent bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält.

4. Aufzeichnungsmaterial gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Aluminiumoxid-hydroxid die Elemente Lanthan, Ytterbium, Praseodym, Cer oder Neodym oder deren Mischungen enthält.

5. Aufzeichnungsmaterial gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Aluminiumoxid-hydroxid die Elemente Lanthan und / oder Cer und / oder Ytterbium enthält.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Aluminiumoxid-hydroxid Pseudo-boehmit ist.

7. Aufzeichnungsmaterial gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindemittel filmbildend sind.

8. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindemittel vernetzt sind.

9. Aufzeichnungsmaterial gemäß den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel Gelatine und / oder Polyvinylalkohol verwendet werden.

10. Aufzeichnungsmaterial gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufzeichnungsmaterial zusätzliche Schichten ohne poröses Aluminiumoxid-hydroxid gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 enthält.

11. Pigmenthaltige Beschichtungsmasse zur Herstellung einer Tintenaufnahmeschicht für ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 81 0383

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 497 071 A (RHONE POULENC CHIMIE) 5. August 1992 * Seite 8, Zeile 12 - Zeile 17 * * das ganze Dokument *	1-11	B41M5/00
A	WO 95 28285 A (ILFORD AG ; MATTHEWS RICHARD NORDAN (GB)) 26. Oktober 1995 * das ganze Dokument *	1-11	
A,D	EP 0 691 210 A (CANON KK) 10. Januar 1996 * das ganze Dokument *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 3. August 1998	Prüfer Martins Lopes, L
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPF FORM 1503 03 82 (P4+C03)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**